钙钛矿催化剂提升POC污染物净化性能研究

管文军　宋崇林　张清茂　郝斌　吕刚　吴少华

（天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室 300072）

摘　要：通过发动机台架试验研究了涂敷$La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$催化剂的微粒氧化催化器（POC）在真实柴油机排气条件下对颗粒物等柴油机排放污染物的净化性能。结果表明：POC与商用柴油机氧化催化器（DOC）联用后对HC和CO的去除率达到90%以上；对PM的质量去除率随催化剂负载量的增加而提高；在2510r/min、100%负荷运转状态下，POC 20对PM的净化效率为89.8%，其中由于氧化作用产生的PM净化效率为38.7%。以上说明，$La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$催化剂具有良好的柴油机颗粒物净化性能，具有替代商业POC中贵金属催化剂的潜力。

关键词：微粒氧化催化器；钙钛矿；催化氧化；柴油机；颗粒物

中图分类号： TK421.5　**文献标识码：**A

Enhanced Effect on Emissions Reduction of Particulate Oxidation Catalyst (POC) by Perovskite Catalysts

GUAN Wen-Jun　SONG Chong-Lin　ZHANG Qing-Mao　LV Gang

（State Key Laboratory of Engine, Tianjin 300072）

Abstract： The purifying performance of particulate oxidation catalyst (POC) with the coating of $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}0_3$ is studied under the real diesel engine exhaust on the engine bench. The removal rate of HC and CO reaches more than 90% with simultaneous utilization of POC and commercial DOC. While the removal rate of the particulate matters (PM) increases with the increment of the catalyst loading. Under the condition of 2510 r/min and 100% load, the purification efficiency of PM using POC 20 is 89.8%, among which 38.7% can be contributed to oxidation process. It is indicated that the catalyst of $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}0_3$ has an excellent performance for purifying particulate matter and the potential to become the substitution of noble metal catalyst in POCs.

Key words： Particulate Oxidation Catalyst（POC）; Perovskite; Catalytic Oxidation; Diesel Engine; Particulate Matters （PM）

0 前言

柴油机具有较好的动力性、经济性以及耐久性而广泛应用于交通运输、工程机械等领域[1]，但由于柴油机缸内燃烧过程中PM和NOx生成量之间存在trade-off效应，仅仅依靠传统的机内净化措施已经无法满足日益严格的排放法规要求[2]。目前，国内外学者普遍认识到，缸内燃烧优化技术与排气后处理技术相结合，分阶段、联合净化柴油机有害排放物是满足柴油机国Ⅳ、国Ⅴ排放法规必须采用的技术措施。

微粒氧化催化器（particulate oxidation catalyst——POC）一般采用开放式结构的不锈钢或陶瓷载体，并涂覆贵金属涂层，通过物理捕集和催化氧化两种作用净化柴油机排气颗粒物。与柴油机微粒过滤器（diesel particulate filter——DPF）不同，POC载体具有开放式结构，显著减轻了所捕集颗粒物对柴油机排气背压的影响。此外，在适当氧化性气氛的配合下，POC具有良好的颗粒物净化效果，研究表明，POC与柴油机氧化催化器（diesel oxidation catalyst——DOC）联用对颗粒物的去除效率可以达到60%以上[3]。另一方面，POC所使用的贵金属催化剂虽然活性较高，但抗硫性能较差，容易因烧结而失活，加之成本较高等因素限制了贵金属催化剂的实际应用[4]。而钙钛矿类过渡金属复合氧化物材料价格低廉，在碳烟燃烧的温度范围内具有优良的氧化催化活性、较好的热稳定性和较高的抗硫性能，在柴油机颗粒物净化技术研究中得到了广泛关

基金项目：国家重点基础研究发展计划(973)项目（No. 2013CB228506）；天津市应用基础及前沿技术研究计划重点项目（No.13JCZDJC35800）

注[5]。

此前研究[6]发现，$La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ A、B 位同时部分取代钙钛矿复合氧化物催化剂具有较好的模型碳烟（Degussa Printex-U 炭黑）催化氧化效果。在此基础上，本文采用多次浸渍涂覆法制备了涂覆 $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ 催化剂的 POC，并采用发动机试验研究了真实柴油机排气条件下，该催化剂对柴油机排放颗粒物氧化反应的催化活性以及催化剂负载量对 POC 污染物净化效果的影响。

1 试验设备及方案

1.1 试验设备

表 1 CY-4102-C3B 型车用柴油机技术参数

Table 1 Main parameter of the CY4102-C3B engine

Engine model	CY4102-C3B
Type	立式、直列、水冷、四行程、增压中冷、高压共轨
燃烧室型式	圆形燃烧室
气缸数-缸径×行程（mm×mm）	4-102×118
活塞总排量（L）	3.856
压缩比	17:1
标定功率/转速（kW/ r/min）	100/2800
最大扭矩/转速（N.m/r/min）	420/1300-1500
全负荷最低燃油消耗率（g/(kW.h)）	≤205
最低空载稳定转速（r/min）	≤750
燃料供给系统	电控高压共轨
排放水平	国 3

表 2 发动机试验采用的主要仪器设备

Table 2 Apparatus and equipments

名称	型号规格	生产单位
测功机	EIM0301D P/D	杭州奕科机电技术有限公司
油耗仪	FCM04	杭州奕科机电技术有限公司
燃油温度控制器	753CH	AVL
热式气体质量流量计	ToCeiL-20 N125	上海同圆环保科技有限公司

本文采用的试验发动机为东风朝阳柴油机有限公司生产的 CY4102-C3B 型柴油机，主要技术参数见表 1，发动机试验台架配备的其它测试仪器及设备见表 2。发动机尾气中的 HC、CO 和 NOx 采用 HORIBA 公司生产的 MEXA-9100D 发动机排气分析仪测定，颗粒物由自制的稀释通道采样系统收集。

1.2 催化剂负载方法

涂层浆料制备方法如下：以 1:4 的质量比将纳米级 γ－Al_2O_3 和拟薄水铝石溶于稀释十倍的硝酸溶液中，连续搅拌保证溶液均匀，添加 5%（wt/wt）的 PEG20000 后，静置一周得到 PH 值为 3，粘度为 1120mPa·s 的稳定γ－Al_2O_3 涂层浆料。然后，按照文献[6]中的合成方法制备 $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ 催化剂。用球磨机将合成的催化剂粉体研细，并与上述配好的涂层浆料混合，且催化剂占整个浆料体系的质量分数为 20%。然后将某型号商用 POC 金属载体浸泡到上述浆料中，2h 后取出用风机将载体孔道中的残留液体吹出；再将涂敷后的载体在 100℃下干燥 24h，然后在马弗炉中于 800℃下煅烧处理 3h。称量煅烧后载体的质量，计算催化剂的负载量，如此反复，直到催化剂的实际负载量达到事先确定的预期涂敷量。作为对比，在一组金属载体上只涂覆 γ－Al_2O_3 涂层浆料，并不涂覆催化剂，得到空白催化器，并简称为 POC 0，而将催化剂负载量分别为 10g/L 和 20g/L 的两个 POC 分别简称为 POC 10 和 POC 20。此外，本文还采用同样方法在蜂窝陶瓷载体上涂敷了 20g/L 催化剂，并封装成了 DOC，记为 DOC 20。

1.3 试验方案

本文主要针对十三工况试验程序中 A、B、C 转速不同负荷下，原机和加装 POC 后的污染物排放量进行对比分析，实验机型的 A、B 和 C 转速分别为 1610、2060 和 2510 r/min。柴油机排气颗粒物经 POC 前后的颗粒物数目及粒径分布在美国 TSI 公司生产的发动机废气排放颗粒物粒径谱仪(EEPS-3090)上进行，测量粒径范围为 5.6～560nm，测试过程中采用两级稀释，总稀释比为 300∶1，采样流量为 10L/min。

此外，本文采用 PALLFLEX 公司生产的聚四氟乙烯滤纸（EMFAB TX40HI20-WW，直径 70mm）进行颗粒物采样。采样步骤如下：将滤纸干燥处理后称重，然后安装在采样器上，采样泵以 5L/min 的流量进行采样，每个工况采样 30 分钟，采样后的滤纸放在干燥器中干燥处理直到质量没有变化后再次称重。前后两次质量之差即为采集到的排放颗粒物总质量。然后采用索氏萃取法提取微粒中的可溶性有机成分（SOF），对已收集的微粒样品进行分离。根据相似相溶原理，萃取选用有机溶剂二

氯甲烷（CH_2Cl_2，美国 Dima 公司）在索氏提取器中浸泡微粒样品，将 SOF 转移到溶剂中，经萃取后的滤纸上只剩下碳烟（soot）和有机不可溶的金属无机盐。样品滤纸在萃取前、后需要干燥处理并测量质量，萃取前后质量之差即为所采集 PM 中 SOF 成分的质量。

各种后处理器对柴油机排气污染物的转化效率 η 可以通过公式(1)计算：

$$\eta = \frac{\phi_0 - \phi_1}{\phi_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：Φ_0 为后处理器前柴油机排气污染物的排放量；Φ_1 为后处理器后柴油机排气污染物的排放量。由于 POC 0 中没有涂覆催化剂，因此 POC 0 对 PM 的净化效率 η 可以看做 POC 对 PM 的捕集效率，而 POC 10 和 POC 20 对 PM 的净化效率与 POC 0 对 PM 的净化效率之差可以分别看做 POC 10 和 POC 20 中的催化剂对 PM 的氧化反应效率。

2 结果与讨论

2.1负载钙钛矿型催化剂的POC及DOC对发动机排气背压的影响

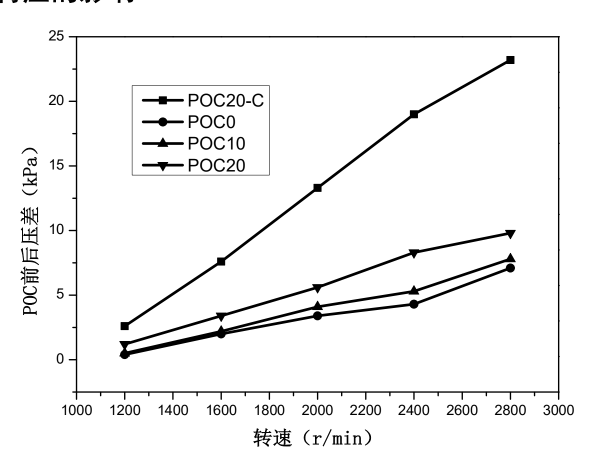


图 1 发动机外特性下不同 POC 及 DOC 前后的压差

Fig. 1 Comparison of pressure drop of diffent after-treatments at full loads of engine

图 1 为发动机外特性试验中，本文制备的四种后处理器前后压差的变化情况。从中可以看出，同一工况下，对于三种以金属为载体的 POC，其前后压差随催化剂负载量的提高而增加，但增加的幅度有限，而以堇青石为载体的 DOC 20 的前后压差明显高于 POC 的压差。从图 1 还可以看出，随着发动机转速的提高，3 种 POC 的前后压差逐渐增加，但总体增加幅度不大，均能控制在 10kPa 以内；而随转速提高，DOC 20 的前后压差急剧增加，在标定转速下，前后压差达 23.2kPa。

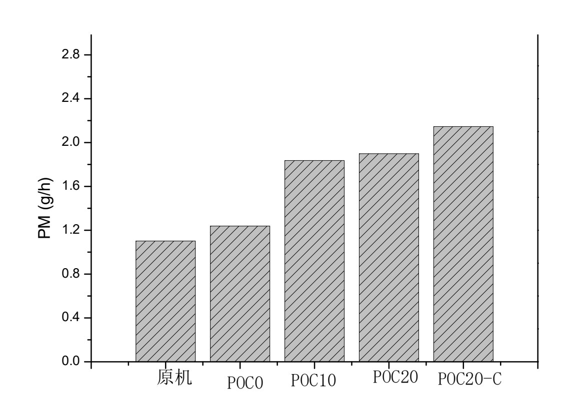


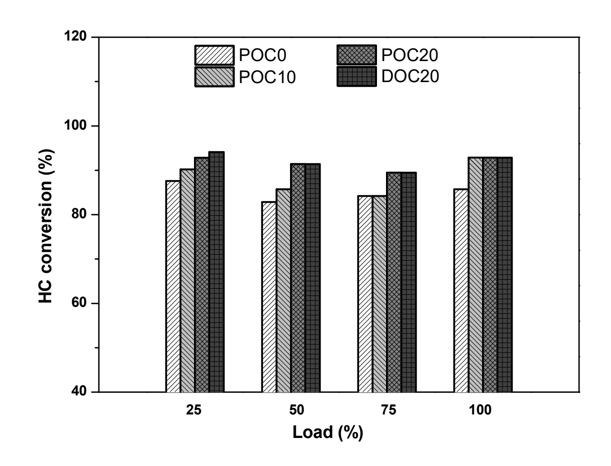
图 2 2510r/min、100%负荷下，不同后处理器前 PM 的小时排放量

Fig. 2 PM emissions (g/h) before diffent after-treatments at 2510r/min and 100% loads of engine

图 2 为发动机在 2510r/min、100%负荷运转状态下，在 4 种后处理器前测得的 PM 小时排放量。从中可以看出，安装所有 4 种后处理器后，发动机的 PM 排放量均有不同程度的增加，并且随着催化剂负载量的升高，PM 小时排放量也逐渐升高，且以堇青石为载体的 DOC20 催化器前的 PM 排放量增加最多。这是因为催化器的安装导致发动机排气背压升高，相当于增加了发动机的 EGR 率，从而使排放污染物中的 PM 排放量增加。

2.2 负载$La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$催化剂的后处理器对发动机气态排放物的影响

图 3 分别为 4 种后处理器与商业 DOC 联用后在 2510r/min 的负荷特性试验中，对发动机 HC 和 CO 的净化效果。从中可以看出，在整个负荷特性区间，与商业 DOC 联用的 4 种后处理器对 HC 和 CO 都具有较高的净化效率，且随催化剂负载量的升高，后处理器对气态污染物的净化效果也逐渐提高，其中 POC 20 和 DOC 20 与商业 DOC 联用时在整个负荷特性区间对 CO 和 HC 的净化效率都能达到 90%以上。



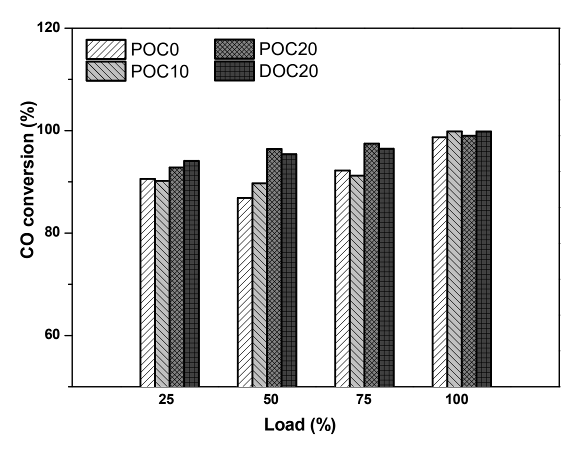


图 3 2510r/min 不同负荷下，4 种后处理器对发动机 HC 和 CO 排放的转化效率

Fig. 3 HC and CO conversions of 4 different after-treatments at 2510r/min and different loads of engine

2.3 负载$La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$催化剂的后处理器对柴油机颗粒物排放性能的影响

图 4（a）为本文制备的不同 POC 和 DOC 在 2510r/min、100%负荷工况下对 PM 的净化效率。从中可以看出，未涂覆催化剂的金属载体 POC 0 具有 52.7%的捕集效率。当负载催化剂后，POC 对 PM 的净化效率提高，并且随着催化剂负载量的提高，PM 的净化效果进一步提高，其中 POC 10 对 PM 的净化效率为 65.5%，而 POC 20 对 PM 的净化效率为 89.8%。假定各种 POC 对 PM 物理捕集效率相同，则可以推算 POC 10 和 POC 20 对颗粒物的氧化效率分别为 12.3%和 38.7%。而以堇青石为载体的 DOC 20 对 PM 几乎没有物理捕集作用，其对 PM 的净化作用基本上都是催化剂的作用结果，转化效率为 81.6%。

图 4（b）、（c）分别为不同后处理器在发动机 2510r/min、100%负荷运转状态下对 SOF 和干碳烟的转化效率。从中可以看出，四种后处理器对 SOF 的净化效率分别为 85.5、91.3、98.0 和 74.3%；对干碳烟的净化效率分别为 17.3、62.6、92.9 和 89.9%。

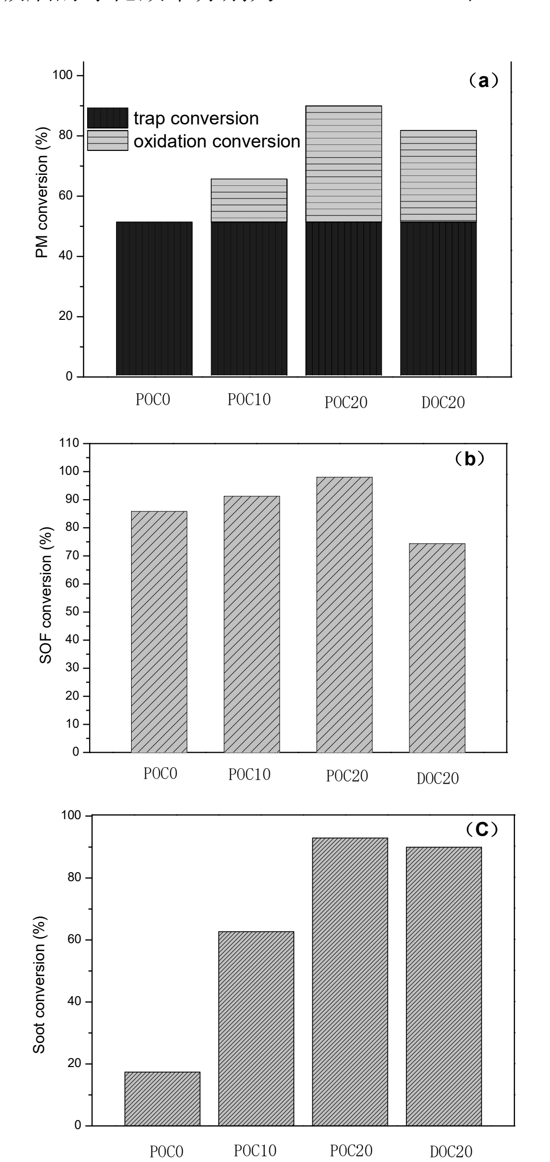


图 4 2510r/min、100%负荷下，4 种后处理器对柴油机 PM(a)，SOF（b）和 soot（c）的净化效率

Fig. 4 PM(a)，SOF (b) and soot's (c) conversions after different after-treatments at 2510r/min and 100% loads of engine

此外，2510r/min、不同负荷下，POC 20 对 PM、SOF 以及干碳烟的转化效率如图 5 所示。从中可以看出，POC 20 对 PM、SOF 以及干碳烟的净化效率随着负荷的增加而提高。这主要是因为低负荷下 POC 中的排气温度比较低，POC 对 PM、SOF 以及干碳烟的脱除主要是以物理捕集为主；随着负荷的提高，排气温度升高，POC 在较高的温度下对 PM、

SOF 以及干碳烟的脱除同时包含物理捕集和化学氧化两种方式。在 2510r/min 的负荷特性试验中，POC20 对 PM、SOF 以及干碳烟的净化效率分别为 57.6～94.2%、47.6～100%和 51.2～92.9%。与对 SOF 具有较高氧化效率而对干碳烟基本没有氧化作用的 DOC 催化器相比，负载钙钛矿型催化剂的 POC 对 PM 的净化不仅包含颗粒物中 SOF 组分的氧化，同时也对干碳烟具有较强的氧化效果。

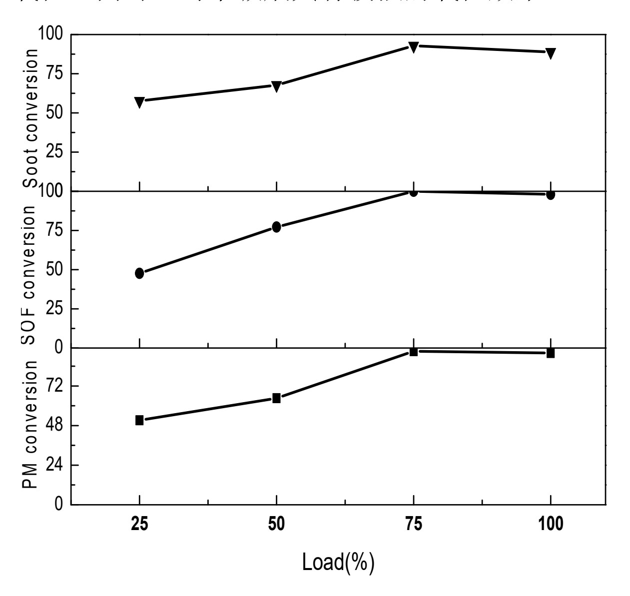


图 5 2510r/min 不同负荷下，POC 20 对 PM (a)，SOF (b)和 soot (c)的转化效率

Fig. 5 PM(a)，SOF (b) and soot's(c) conversions after POC 20 at 2510r/min and different loads of engine

3 结论

本文通过多次浸渍涂覆法分别在金属 POC 载体和堇青石陶瓷蜂窝载体上涂覆了 $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ 催化剂，并通过发动机台架试验研究了上述负载钙钛矿型催化剂的 POC 及 DOC 在真实柴油机排气条件下对 PM 等排放污染物的净化性能，得出如下结论：

（1）安装负载 $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ 催化剂的 POC 和 DOC 后，柴油机排气背压均有提高，同时，后处理器前的 PM 比排放量也有所增加。

（2）与商用 DOC 联用后，本文制备的 4 种后处理器对发动机排气中 HC 和 CO 的去除效率都能达到 90%以上。同时，负载 $La_{0.8}Ce_{0.2}Mn_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ 催化剂的 POC 对 PM 的去除效率随着催化剂负载量的增加而提高；2510 r/min 条件下，POC 20 对 PM 的去除效率在中低负荷下随着负荷的增加而升高，并在 75%的负荷下达到最高的 PM 去除效率（94.2%）。

（3）高速、全负荷下，POC 20 对 PM 中的 SOF 和干碳烟的转化效率分别为 98.0%和 92.9%，对 PM 的脱除效率达到 89.8%，其中由于氧化作用产生的 PM 净化效率为 38.7%。

参考文献：

[1] 陶泽民. 钒基 HH_3-SCR 催化剂合成与表征及其在柴油机上的应用基础研究[D]. 天津：天津大学, 2009.
Tao Zemin. Study on the Synthesis and Analysis of Vanadium HH_3-SCR Catalyst and Its Application on Diesel Engine [D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.

[2] 李鹏, 谭丕强, 楼狄明等. 满足国 V 排放的重型柴油机排气后处理技术[J]. 车用发动机, 2010, (004): 1--5.
Li Peng, Tan Piqiang, Lou Diming, et al. Exhaust Aftertreatment Technology for Heavy Duty Diesel Engine Meeting National V Emission [J]. Journal of Vehicle Engine, 2010, (004): 1--5.

[3] 霍少峰. 柴油机氧化催化器及颗粒物氧化催化器对排放特性的影响[D].天津：天津大学, 2010.
Huo Shaofeng. Effects of DOC and/or POC on the Exhaust Emissions from Diesel Engine [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.

[4] Oi-Uchisawa, J., et al., Oxidation of Carbon Black over Various Pt/MOx/SiC Catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(4): 257--268.

[5] Ciambelli, P., et al., $AMnO_3$ (A= La, Nd, Sm) and $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ Perovskites as Combustion Catalysts: Structural, Redox and Catalytic Properties [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 24(3): 243--253.

[6] 张清茂. La-Mn 钙钛矿体系催化剂用于柴油机碳烟催化氧化的研究[D].天津：天津大学, 2013.
Zhang Qingmao. Study on the La-Mn Perovskite-type Catalysts for the Catalytic Oxidation of Diesel Exhaust Soot [D]. Tianjin: Tianjin University, 2013.